

高圧におけるアムモニア合成速度について(續報)

その他（別言語等） のタイトル	On the Rate of the Ammonia Synthesis at High Pressures
著者	進藤 益男
雑誌名	室蘭工業大學研究報告
巻	1
号	1
ページ	75-84
発行年	1950-06-05
URL	http://hdl.handle.net/10258/2979

高圧におけるアムモニア合成速度について

(續 報)

進 藤 益 男

On the Rate of the Ammonia Synthesis at High Pressures

Masuo Shindo

Abstract

The present investigator has analysed the experimental data of NH_3 synthesis over doubly promoted Fe catalyst at temp. $370\sim 450^\circ\text{C}$, at pressure $33.3\sim 100$ atm. and three different inlet gas compositions by EMMETT & his coworkers.

It may be said that the investigator's formerly proposed expression was rather preferable to TEMKIN's since better agreements with exp. data have been reached under all experimented conditions.

It seems that when the synthetic velocity is proportional to P^n , P the working pressure, n is unity at $400\sim 450^\circ\text{C}$ and tends to increase as the temp. is raised.

§ 1. 序 言

著者は¹⁾先に LARSON²⁾等の二重に助觸された Fe 觸媒による 31.6 Atm. (420°C および 450°C) および 100 Atm. (450°C) における NH_3 合成實驗を解析し、正反應度が全壓 P に比例する速度表式および反應機構を提出した。又 10 Atm. における速度が 31.6 および 100 Atm. の實測値より定めた表式によつて表わし得ないのは NH_3 の活性點に對する吸着率 θ_{HN_3} が高壓の場合は殆ど 1.0 であるが 10 Atm. では 1.0 より相當小さくなるためであると解釋して置いた。又 EMMETT³⁾ によつて示された 475°C ($100\sim 1500$ Atm.) における測定値を解析し、高壓になるに従ひ反應機構は正反應速度が P に比例するものより P^2 に比例するものに移ることを推定した。

ところが TEMKIN⁴⁾等は NH_3 合成の律速段階は N_2 の吸着であるとし、彼等の一種の化學種に對する吸着理論より正反應速度が $P^{1/2}$ に比例する速度表式を提出した。これによつ

1) 進藤：北大工彙報 第3號 (昭24) p. 136.

2) LARSON & TOUR：Chem. and Met. Eng. 26 II (1922) p. 647.

3) EMMETT：Fixed Nitrogen (1932) Chap. VIII p. 227.

4) TEMKIN & PYZHEV：Acta Physicochimica (U.S.S.R.) 12 (1940) p. 327.

て LARSON¹⁾等の測定値を解析してみると 10 および 31.6 Atm. における測定値は一つの表式にまとめ得たが 100 Atm. のものははづれる。彼等はこれを 100 Atm. における実験では何等がの原因で觸媒能が低下したためであると説明している。EMMETT²⁾等は 33.3, 66.6 100 Atm. (370, 400, 450°C) 入口組成を種々に變えて合成実験を行い。其の結果を TEMKIN 等の表式によつて解拆しているが、其式によつて実験結果を全て表わし得たとは言えない。

最近著者は TEMKIN 等の吸着理論を多種の化學種の吸着の場合にまで擴張し、更に接觸反應速度の露表現と名付けた一つの近似理論を導入した。此の理論により著者が LARSON 等の実験の解析において 10 Atm. の実験では $0 < \theta_{\text{NH}_3} < 1.0$ であると推定したことはより定量的に保證される³⁾ それであるから少くとも 100 Atm. 以下では著者の提出した機構がより妥當である。此の報告では EMMETT⁴⁾等の新しい実験結果を種々なる立場より解析し比較してみる。又前に高壓になるに従い P^2 に比例する速度表式を持つ多重衝突が律速的となることを推定しているが、溫度を漸次上げていつた場合反應機構がどう變つてゆくかということにも着目してみよう。

§ 2. 解析への準備

前報告⁵⁾と同じく平衡常數 K_p に対しては LARSON の式による。EMMETT⁶⁾等は種々なる實測値より NH_3 合成速度に対する TEMKIN 等の表式に適合する反應速度常數を求めそれらが一致して出てくるかどうかを調べている。即ち著者が第一法と名付けた方法によつていのでここでもこれと對比に便するため、反應機構が從つて又速度表式が組成によつて變化しないものと假定し第一法を使うことにする。⁷⁾

N_0 : 入口の單位斷面へ單位時間に送入するスガの全モル數 mol/sec·cm²

N_i : 流れの方向に垂直な觸媒充填層單位斷面を單位時間に通過する i となる化學種のモル數。 $i = 1, 2, 3$ をもつて各々 NH_3 , H_2 , N_2 を示すものとする。 N_i は入口よりの距離の函數である

y_i : N_i/N_0 , y_1 を特に y 又 y_i の入口の値を $y_{i,0}$ とする

n_i : i なる化學種のモル分率, 特に $n_1 \equiv x$ とする

L : 反應管長

しかる時は第一法の基礎方程式は

1) 71頁 脚註 2).

2) EMMETT & KUMMER: Ind. Eng. Chem. 35 (1943) p. 677.

3) 進藤: 本研報. p. 60.

4) 本頁 2).

5) 71頁 脚註 1).

6) 本頁 2).

7) 進藤: 北大工業報. 第 3 號 (昭 24) p. 113.

$$\int_{y_0}^{y_e} \frac{1}{V} dy = \frac{L}{N_0} \equiv (f.c) \quad (1)$$

$$V = kg(y) \quad (2)$$

ここに

y_e : y の出口の値

V : 觸媒充填層單位體積當りの NH_3 合成速度 ($\text{mol/sec}\cdot\text{cm}^3$) で P を全壓とすれば NH_3 , H_2 , N_2 の分壓 P_x , P_n , P_{n_3} の函数である。

従つて V を (2) の如く表わせば

g : 入口組成及 y の函数

k : 反應速度常數

ということになる。

$$\left. \begin{aligned} P_x &= P \frac{N_1}{N_0 - N_1} = P \frac{y}{1-y} \\ P_{n_2} &= P \frac{N_{2,0} - \frac{3}{2}N_1}{N_0 - N_1} = P \frac{y_{2,0} - \frac{3}{2}y}{1-y} = P \left\{ y_{2,0}(1+x) - \frac{3}{2}x \right\} \\ P_{n_3} &= P \frac{N_{3,0} - \frac{1}{2}N_1}{N_0 - N_1} = P \frac{y_{3,0} - \frac{1}{2}y}{1-y} = P \left\{ y_{3,0}(1+x) - \frac{1}{2}x \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3) 第一式より y と x の關係は明らかであるが (1) において y の代りに x を y_e の代りに出口の x の値 x_e を用い又 (f.c) を出口で測られた空間速度 (S/V) を用いて表わせば

$$\int_{x_0}^{x_e} \frac{dx}{(1+x)^2 f(x)} = k \frac{8.071 \times 10^7}{(S/V)(1+x_e)} \quad (4)$$

$$\text{但し } V = kf(x) = kg(y) \quad (5)$$

であり $f(x)$ は $g(y)$ を x を用いて表わしたものである*。

§ 3. 反應機構と速度表式との對應

(4) の $f(x)$ の函数形は反應機構によつて異なる。ここでは如何なる機構又は速度表式が實驗を良く説明し得るかを吟味しようとするのであるから反應機構と $f(x)$ の函数形の對應を豫め記して置く。

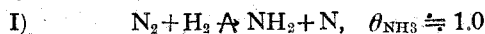
今 a, b, c をもつて各々入口ガス組成が, H_2 對 N_2 のモル數の比で示して $3:1, 1:1, 1:3$ の場合を表わすことにする。各成分の分壓は

$$a, \quad P_x, \quad P_{n_2} = \frac{3}{4} P(1-x), \quad P_{n_3} = \frac{1}{4} P(1-x)$$

* (4) の被積分函数中の $(1+x)^2$ は TEMKIN 等の報告では $(1+x)$ とされている。又 EMMETT 等の報告では $(1+x)^3$ とされていていずれも $(1+x)$ なる因數が過, 不足である。

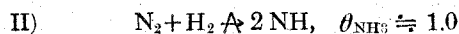
$$\left. \begin{aligned} \text{b, } Px, Pn_2 &= \frac{1}{2} P(1-2x), Pn_3 = \frac{1}{2} P \\ \text{c, } Px, Pn_2 &= \frac{1}{4} P(1-5x), Pa_3 = \frac{1}{4} P(3+x) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

又 θ_i をもつて i なる化学種の活性點に對する吸着率とし、以下此の報告で考察する各機構に I~V の番號を附ける。

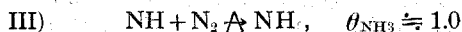


なる反應機構及吸着状態では

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{Px} \left[(Pn_2)(Pn_3) - \frac{1}{K_p} \left\{ \frac{(Px)}{(Pn_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} (Pn)^{\frac{1}{2}} \right] \\ \text{a. } f(x) &= \frac{3}{16} \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{1}{K_p \sqrt{3}} \\ \text{b. } &= \frac{1}{4} \frac{(1-2x)}{x} - \frac{1}{K_p} \frac{1}{(1-2x)^{\frac{1}{2}}} \\ \text{c. } &= \frac{P}{16} \frac{(1-5x)(3+x)}{x} - \frac{1}{K_p} \frac{(3+x)^{\frac{1}{2}}}{(1-5x)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

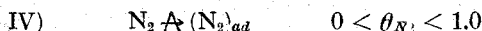


$$\begin{aligned} \text{a. } f(x) &= \frac{3}{16} \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{1}{3K_p^2} \frac{x}{\frac{3}{16}P(1-x)^2} \\ \text{b. } &= \frac{1}{4} \frac{P(1-2x)}{x} - \frac{1}{K_p^2} \frac{x}{\frac{1}{4}P(1-2x)^2} \\ \text{c. } &= \frac{P}{16} \frac{(1-5x)(3+x)}{x} - \frac{1}{K_p^2} \frac{1}{\frac{1}{16}P(1-5x)^2} \end{aligned}$$



或は $NH_2 + H \rightleftharpoons NH_3, \theta_{NH_3} \doteq 1.0$

$$\begin{aligned} \text{a, } f(x) &= 3^{\frac{1}{2}} \frac{3}{16} \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{1}{K_p} \\ \text{b, } &= \frac{1}{4} \frac{P(1-2x)^{\frac{1}{2}}}{x} - \frac{1}{K_p} \\ \text{c, } &= 3^{\frac{1}{2}} \frac{P}{16} \frac{(1+\frac{x}{3})^{\frac{1}{2}}(1-5x)^{\frac{1}{2}}}{x} - \frac{1}{K_p} \end{aligned}$$



$(N_2)_{ad}$ は吸着状態の N_2 を示す。此の場合は TEMKIN 等の提出したものである。吸着速度が $(N_2)_{ad}$ と平衡を呈すべき N_2 の分壓 p_a の 0.5 乗に逆比例するものとすれば

$$p_a \propto \frac{(Px)^2}{(Pn_2)^3}$$

であるから

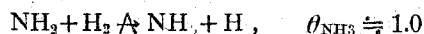
$$\begin{aligned} \text{a. } f(x) &= \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{16} \frac{P^{1.5}(1-x)^{2.5}}{x} - \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{3K_p^2} \frac{1}{\frac{3}{16} P^{0.5}(1-x)^{1.5}} \\ \text{b. } &= \frac{1}{(2)^{\frac{1}{2}} 4} \frac{P^{1.5}(1-2x)^{1.5}}{x} - \frac{2(2)^{\frac{1}{2}}}{K_p^2} \frac{x}{P^{0.5}(1-2x)^{1.5}} \\ \text{c. } &= \frac{3}{32} \frac{P^{1.5}(1+\frac{x}{3})(1-5x)^{1.5}}{x} - \frac{8}{K_p^2} \frac{x}{P^{0.5}(1-5x)^{1.5}} \end{aligned}$$

$$\text{V) } \text{N}_2 \rightleftharpoons (\text{N}_2)_{ad}, \quad \theta_{\text{NH}_3} \rightleftharpoons 1.0$$

$$\text{a. } f(x) = \frac{1}{4} \frac{(1-x)}{x} - \frac{1}{K_p^2} \frac{64}{27} \frac{x}{P^2(1-x)^3}$$

反應機構が I, II, III, の場合は $f(x)$ の第一項は従つて又正反應速度はいづれも P に比例し, IV の場合は $P^{1.5}$ に V の場合は $P^3 = 1.0$ に比例している。

正反應速度が $P^{1.5}$ に比例するのはかならずしも IV の場合ばかりではない。例へば¹⁾



の場合とか, 又は I, III 等において $\theta_{\text{NH}_3} \rightleftharpoons 1.0$ の代りに $\theta_{\text{NH}_2} \rightleftharpoons 1.0$ としてもそうなる。

§ 4. 計算結果と其の検討

各機構 I~V を假定し入口の H_2 對 N_2 のモル比が 3:1, 1:1, 1:3 なる各々の場合に對應し前節の a, b, c の表式を用い, どの反應機構に對する表式が同じ温度の實測値に對し最も良く一致した k の値を與えるか検討する。EMMETT²⁾ 等の二重に助觸された Fe 觸媒による NH_3 合成實驗の結果は (S/P) 對 x_e の圖として示さされている。これより各々の (S/P) に對する x_e の値を知り I~V の中の i なる機構を假定して計算した k の値を k_i と書くことにする。これから記載する各表で, 例へば 400°C, 100 Atm., 3:1 と書いてある見出しのものは温度 400°C, 全壓 10 氣壓, 入口組成が H_2 對 N_2 のモル比 3:1 の状態で種々なる空間速度のもとに行われた實測を解析したものである。又例へば (S/P) の横に \times を附したものは原報の \times を附せられた實測に對應する。

第 1 表の結果を見ると 400°C で入口組成 3:1 の場合は全壓が 33.3~100 Atm. の間にある限り, 反應機構は I, II, III 等正反應速度が P に比例するものが $P^{1.5}$ に比例する IV より一致した k の値を與えていることが判る。

400°C で入口組成が 1:1, 1:3 の場合も P の變化に對する k の一致という觀點から, やはり I, II, III 等が良い。一方温度, 全壓を一定にし入口組成を 3:1, 1:1, 1:3 と變えた場合

1) 71頁 脚註 1).

2) 72頁 脚註 2).

第 1 表

400°C, 100 Atm, 3:1					400°C, 66.6 Atm, 3:1					400°C, 33.3 Atm, 3:1				
$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$	$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$	$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
1.0	1.99	1.74	1.74	2.07	2.0	2.28	2.05	1.31	2.94	2.5	2.41	2.13	1.40	4.31
2.5	2.15	2.02	1.24	2.38	2.5	2.22	2.04	1.28	2.93	5.0	2.24	2.04	1.30	4.12
5.0	1.93	1.80	1.11	2.10	5.0	2.21	2.09	1.28	2.98	7.5	2.08	1.93	1.20	3.89
7.5	1.68	1.62	0.97	1.89	7.5	2.10	2.01	1.21	2.96	10.0	1.91	1.75	1.10	3.53
10.0	1.60	1.56	0.92	1.81	10.0	1.81	1.73	1.04	2.46	12.5	1.80	1.69	1.04	3.39
12.5	1.52	1.47	0.88	1.71	12.5	1.69	1.63	0.98	2.32	15.0	1.72	1.60	0.99	3.20
15.0	1.36	1.34	0.78	1.55	15.0	1.62	1.59	0.93	2.25	× 6.5	1.94	1.79	1.12	3.60
					× 6.0	2.09	1.94	1.20	2.78	× 12.0	1.74	1.64	1.07	3.29
					× 11.5	1.86	1.80	1.07	2.56	× 16.0	1.51	1.40	0.87	2.80
					× 17.5	1.29	1.28	0.74	1.82					

第 2 表

400°C, 100 Atm, 1:1				
$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.5	1.79	1.63	1.84	2.37
5.0	1.70	1.58	1.75	2.31
7.5	1.72	1.63	1.75	2.32
10.0	1.63	1.56	1.66	2.26
12.5	1.47	1.39	1.49	1.99
15.5	1.29	1.26	1.30	1.80

400°C, 50 Atm, 1:1

$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
4.0	1.56	1.40	1.58	2.84
5.5	1.58	1.43	1.61	2.92
7.5	1.52	1.41	1.54	2.87
10.0	1.29	1.23	1.31	2.47
12.5	1.14	1.09	1.15	2.20
15.0	1.01	0.96	1.01	1.95

400°C, 33.3 Atm, 1:1

$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
4.0	1.42	1.26	1.44	3.14
5.0	1.39	1.24	1.42	3.09
7.5	1.34	1.23	1.36	3.01
10.0	1.31	1.22	1.31	2.99
15.0	0.93	0.87	0.93	2.14

第 3 表

400°C, 100 Atm, 1:3				
$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.0	1.04	0.92	1.71	1.94
5.0	1.11	1.01	1.90	2.11
10.0	1.08	1.00	1.73	2.05
12.5	1.01	0.96	1.82	1.95
17.0	0.86	0.84	1.56	1.71

400°C, 66.6 Atm, 1:3

$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.5	1.03	0.88	1.85	2.25
5.0	1.02	0.90	1.82	2.27
7.5	1.01	0.91	1.80	2.29
10.0	0.93	0.85	1.62	2.12
12.5	0.85	0.79	1.44	1.92
17.0	0.78	0.73	1.34	1.83

400°C, 33.3 Atm, 1:3

$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
4.0	1.10	0.89	1.96	3.16
5.0	1.16	0.84	2.09	2.78
7.5	1.08	0.90	1.97	3.20
10.0	1.04	0.89	1.81	3.12
12.5	0.94	0.82	1.67	2.89
15.0	0.87	0.78	1.55	2.73

に對する k の一致という觀點からは IV がよくなっている。どれか一つの機構に従つて反應が進んでいるとすれば之は矛盾である。ところが機構 I, II では k は入口組成が 3:1 から 1:3 に進むに従つて大きくなり、機構 III の場合は逆に小さくなる傾向を示している。それで實際は I, II, III が合なり合つて起つていて、其の割合が組成によつて漸次變るのかも

第 4 表

450°C, 100 Atm, 3:1				
$(SV) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
1.0	7.40	5.40	4.27	6.46
2.5	7.50	6.26	4.33	7.41
5.0	7.61	6.29	4.40	7.39
7.5	7.36	6.52	4.25	7.64
10.5	7.18	6.44	4.15	7.52
12.5	7.61	6.93	4.39	8.10
15.0	7.29	6.71	4.21	7.83
+ 6.5	7.86	6.66	4.54	7.82
+ 10.0	7.37	6.66	4.25	7.80
+ 13.0	6.77	6.26	3.91	7.31
+ 16.0	6.25	5.81	3.61	6.76
× 6.5	6.99	6.05	4.03	7.09
× 17.0	5.42	5.05	3.13	5.89

450°C, 66.6 Atm, 3:1				
1.0	7.32	4.97	4.23	7.24
2.5	7.55	5.68	4.36	8.20
5.0	7.20	5.90	4.16	8.45
7.5	6.99	5.90	4.04	8.43
10.0	6.65	5.80	3.84	8.27
12.0	6.35	5.57	3.67	7.94
15.0	6.07	5.35	3.50	7.61
+ 6.0	6.42	5.33	3.71	7.61
+ 12.0	6.02	5.25	3.47	7.48
+ 17.0	4.89	4.31	2.82	6.16

450°C, 33.3 Atm, 3:1				
3.0	7.77	5.61	4.49	11.4
5.0	6.99	5.36	4.03	10.8
7.0	6.41	5.26	3.70	10.6
10.0	6.19	5.19	3.57	10.5
12.5	5.79	4.92	3.34	9.91
15.0	5.56	4.83	3.21	9.71
+ 6.0	5.93	4.77	3.42	9.64
+ 12.0	4.99	4.23	2.88	8.63
+ 16.0	4.33	3.85	2.50	7.75

第 5 表

450°C, 100 Atm, 1:1		
$(SV) \cdot 10^{-4}$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.5	5.11	5.73
5.0	4.98	5.75
7.5	5.32	6.29
10.0	5.28	6.42
12.5	5.01	6.22
15.0	4.69	5.90

450°C, 50 Atm, 1:1		
4.0	4.54	6.84
5.0	4.55	6.89
7.5	4.52	7.29
10.0	4.21	6.99
12.5	3.83	6.48
15.0	3.72	6.37

450°C, 33.3 Atm, 1:1		
4.0	4.43	8.01
5.0	4.25	7.93
7.5	3.96	7.76
10.0	3.72	7.45
12.5	3.62	7.17
15.5	3.49	6.56

知れない。

450°C, 3:1 では I, II, III (+の印のものは IV) が, 1:1 では III, 1:3 では IV が P の變化に對し一致した k の値を與える。入口組成を變えて k を調べてみると III が最も良い。

次に 370°C に對しては 3:1 の場合に對する k_V のみを示す。

第 6 表

450°C, 100 Atm, 1:3		
$(S/V) \cdot 10^{-4}$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.5	4.91	4.03
5.0	4.95	4.16
7.5	4.93	4.31
10.0	4.77	4.32
12.5	4.74	4.24
14.0	4.43	4.06

450°C, 66.6 Atm, 1:3

3.0	4.61	4.39
5.0	4.54	4.57
7.5	4.44	4.74
10.0	4.21	4.73
12.5	3.93	4.49
15.0	3.66	4.26
17.0	3.52	4.13

450°C, 33.3 Atm, 1:3

4.0	3.44	4.78
5.0	3.45	4.85
7.5	3.44	5.17
10.0	3.52	5.53
12.5	3.48	5.56
15.0	3.32	5.44

第 7 表

370°C, 100 Atm, 3:1		
$(S/V) \cdot 10^{-4}$	$x_e \cdot 100$	$k_V \cdot 10^7$
1.5	3.75	5.38
2.5	2.78	4.87
5.0	1.64	3.33
7.5	1.26	2.94
10.0	1.00	2.47
12.5	0.85	2.25
15.0	0.76	2.16

370°C, 66.6 Atm, 3:1

2.5	2.53	4.09
5.0	1.67	3.44
7.5	1.28	3.02
10.0	1.04	2.66
12.5	0.90	2.55
15.0	0.80	2.40

370°C, 33.3 Atm, 3:1

2.0	2.12	2.25
2.5	1.89	2.22
5.0	1.29	2.05
7.5	1.03	1.96
10.0	0.88	1.95
12.5	0.75	1.73
15.0	0.65	1.59

第7表では特に (S/V) に對する x_e の値を表記して置いた。100 Atm. と 66.6 Atm. では大略 (S/V) 對 x_e の關係は一致している。即ち 合成速度は大略 P に無關係となつてゐる。機構 V を假定すれば、正反應は P^2 に比例し、即ち P に無關係となるので反應機構として V のみを假定してみたのである。

全圧が 33.3~100 Atm の範囲で温度を 370°C, 400°C, 450°C と漸次高めて行つた場合正反応速度は P^1 から P^1 に比例する様になつてゐる。これから想像して温度を上げて行くと、正反応速度を P^2 に比例するとすると、 n なる指數が漸次大きくなるように反応機構が變化して行くのかも知れない。但し高温になつて活性點に對する吸着物質が追い拂われるようになると n は其に應じてかはる。しかしとにかく、入口組成を工業上と同じく H_2 對 N_2 が 3:1 の場合のみに限れば 33.3~100 Atm, 400~450°C の範囲では反応機構は I, II, III 等正反応の速度表式が P^1 に比例するものが最も良く適合している。

§ 5. 全圧が大になつた場合に関する補遺

序言で述べたように著者は前に¹⁾ EMMETT 等²⁾の二重に助觸された Fe 觸媒による 475°C 種々なる全圧における實測値を解析し同温度では 100 Atm 以上では正反応速度は P^2 に比例することを見出している。其の際 100, 300, 600 Atm に對するものは正反応速度が P^1 に比例する形式で反応速度常数を求めて置いたがこれはむしろ TEMKIN 等の IV の如く $P^{1.5}$ に比例するとした方がよい。そうすれば次の

(475°C, 100 Atm, $0.065 < x$)

$$V = 1.43 \times 10^{-9} \times \frac{P^{1.5}(1-x)^{2.5}}{x} - 4.79 \times 10^{-4} \frac{x}{P^{0.5}(1-x)^{1.5}} \quad (7)$$

(475°C, 300 Atm, $0.13 < x$)

$$V = 1.89 \times 10^{-9} \frac{P^{1.5}(1-x)^{2.5}}{x} - 5.61 \times 10^{-4} \frac{x}{P^{0.5}(1-x)^{1.5}} \quad (8)$$

(475°C, 600 Atm, $0.22 < x$)

$$V = 1.86 \times 10^{-9} \frac{P^{1.5}(1-x)^{2.5}}{x} - 4.16 \times 10^{-4} \frac{x}{P^{0.5}(1-x)^{1.5}} \quad (9)$$

100~600 Atm, で $P^{1.5}$ に比例しているということは一應 IV なる機構で反應が進んでいると考えられるが、100 Atm 以下では正反応速度が P に比例し 1000 Atm 以上では P^2 に比例することから、100~10000 Atm では両者が重なり合い見掛け上 $P^{1.5}$ に比例するとも考えられる。

§ 6. 要 約

EMMETT 等の二重に助觸された Fe 觸媒による 370, 400, 450°C, 33.3~100 Atm, 入口組成を三通りに變えて行つた NH_3 合成の實測値を種々なる反應機構, 速度表式より解析し比

1) 71頁 脚註 1).

2) 同上 2).

較検討した。入口組成を工業上と同じとすれば $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ では正反応速度が P に比例する著者が前に提出した形式が最も良く實測値を表わす。尙温度を高めるに従い、正反応速度を P^n に比例するとする場合、 n なる指數が増す傾向があることを認めた。

此の研究は著者が北大工學部在職中同學岡本教授指導のもとに始めたものである。同教授に深謝する。(昭和 24 年 4 月、日本化學會年會講演)